

SOLUZIONI

Una Soluzione è una miscela, *fisicamente omogenea*, di due o più componenti che costituiscono un'unica fase. (gas, liquido, solido)

Es.

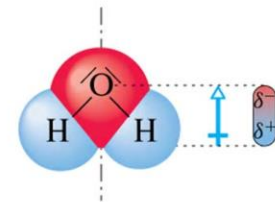
Aria (gas)
Acqua di mare (liquida)
Ottone (solida) [Zn solido in Cu solido]

Componente in eccesso → solvente
Componente (-i) in difetto → soluto (-i).

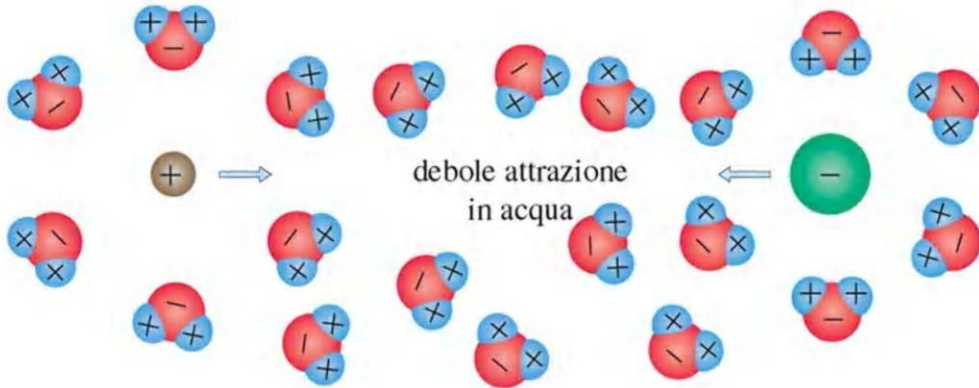
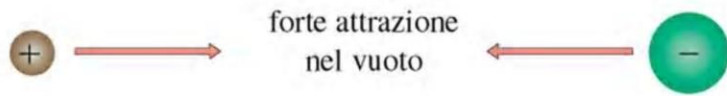
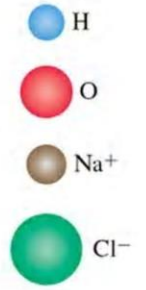
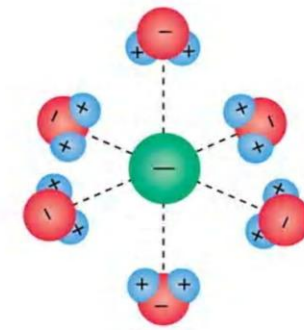
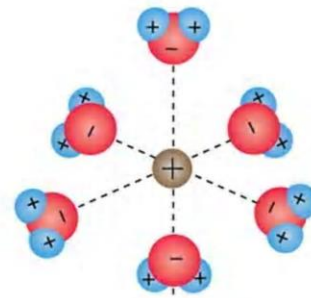
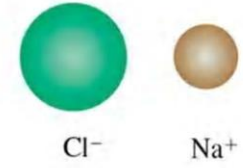
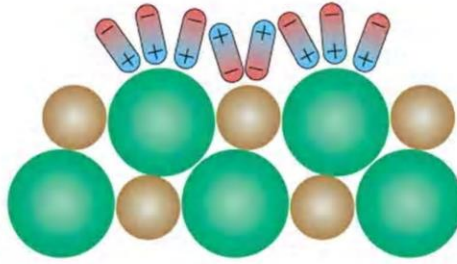
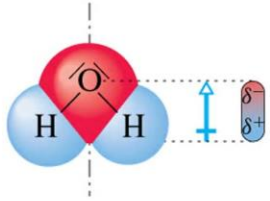
Le soluzioni liquide sono le più comuni
(si ottengono sciogliendo gas, liquidi o solidi in un liquido)

Simile-*scioglie*-Simile

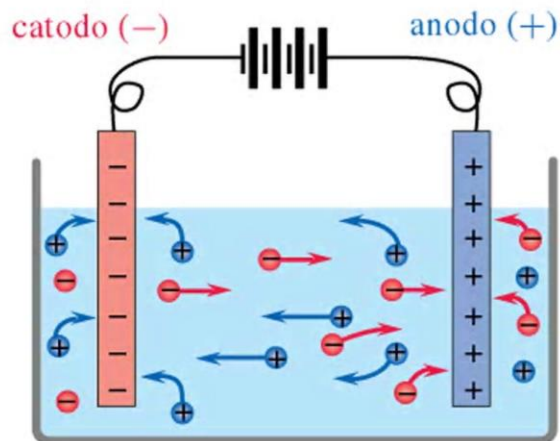
I solventi *polari*, come l'acqua, sciolgono soluti polari (es HCl, NaCl, ...)



I solventi *apolari*, (come CCl₄, benzene, ecc) sciolgono soluti apolari come iodio, zolfo, grassi, cere, ecc.



Le soluzioni sono dette **ioniche** o **elettrolitiche** se per la presenza di ioni (+) e (-) conducono corrente elettrica.



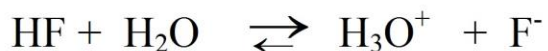
Il soluto che dà luogo a una soluzione elettrolitica si dice **elettrolita**:

elettrolita forte → se totalmente dissociato (ionizzato)

elettrolita debole → se parzialmente dissociato (ionizzato)

in questo caso si instaura un equilibrio tra gli ioni in soluzione (parte dissociata) e la restante parte indissociata

Es.



Gli acidi e le basi possono essere sia **elettroliti forti** sia **elettroliti deboli**

Gli ioni in soluzione sono **solvatati** (**idratati** nel caso in cui il solvente è l'acqua)

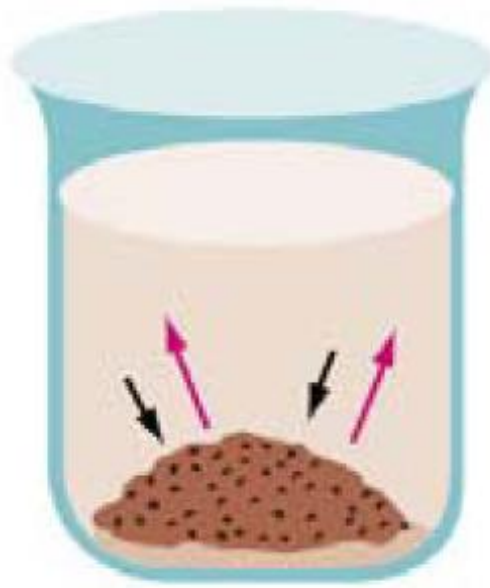
Il processo viene detto di **solvatazione** (**idratazione**).

La **solubilità** di un composto rappresenta la quantità massima di quel composto che può passare in soluzione (*soluzione satura*)



(a)

insatura



(b)

quasi
satura



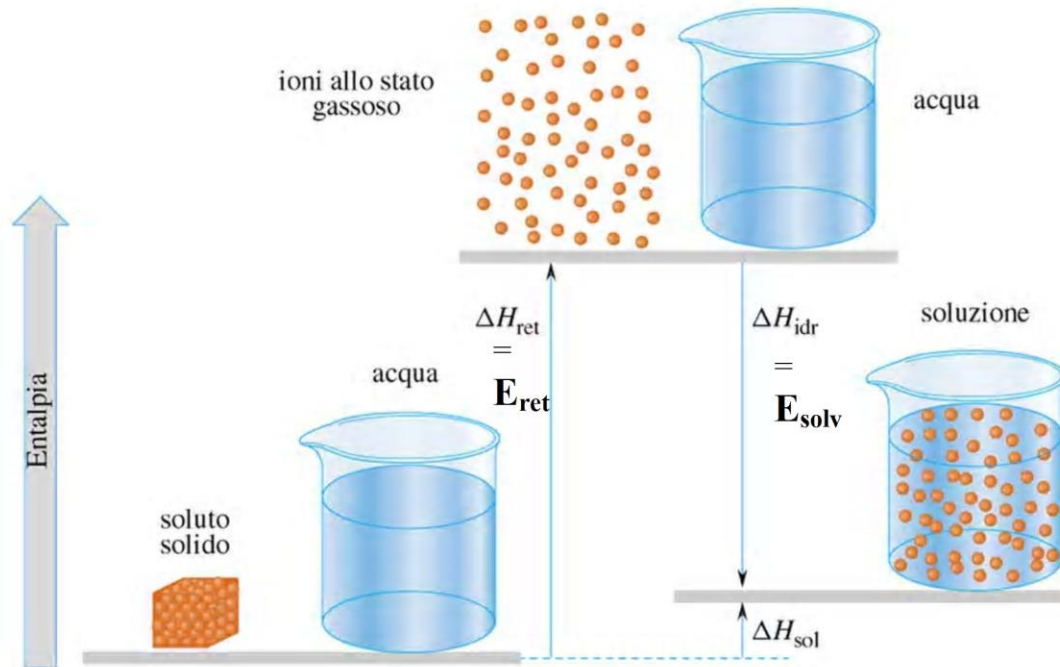
(c)

satura

La **solubilità** di un composto rappresenta la quantità massima di un composto che può passare in soluzione (*soluzione satura*)

Per un sale, la solubilità dipende dall'energia reticolare che tiene uniti gli ioni nel cristallo. Se questa è molto alta il solido ionico è insolubile.

Il passaggio in soluzione di un solido comporta una variazione dell'energia totale del sistema (entalpia di soluzione, ΔH_{sol}) che può essere:



La **solubilità** di un composto rappresenta la quantità massima di un composto che può passare in soluzione (*soluzione satura*)

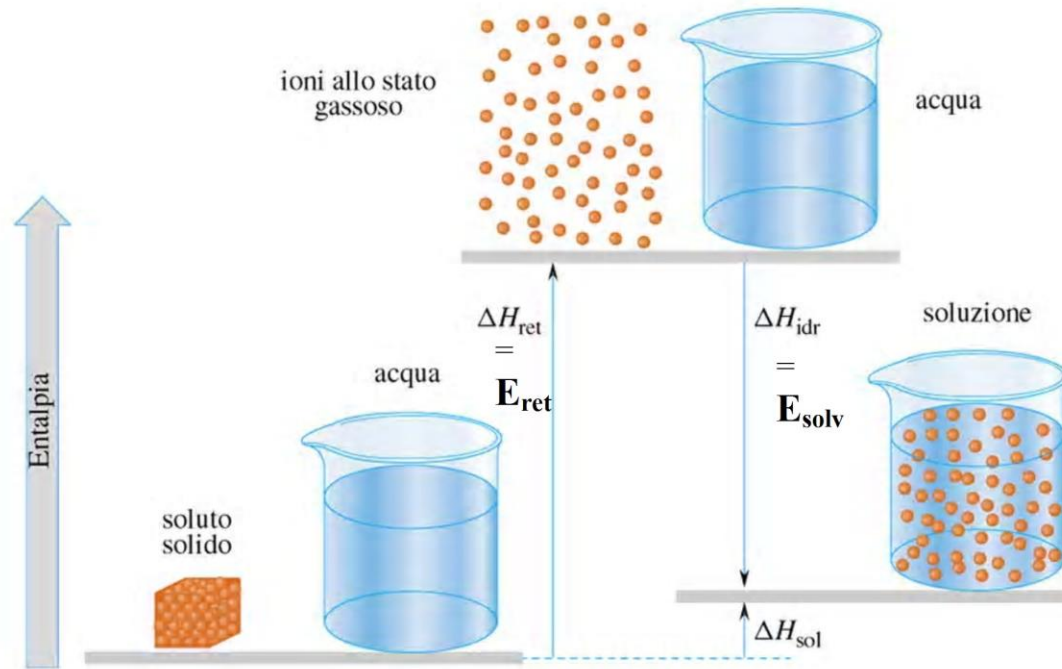
Per un sale, la solubilità dipende dall'energia reticolare che tiene uniti gli ioni nel cristallo. Se questa è molto alta il solido ionico è insolubile.

Il passaggio in soluzione di un solido comporta una variazione dell'energia totale del sistema (entalpia di soluzione, ΔH_{sol}) che può essere:

• **positiva, endotermico**
(la soluzione si raffredda)

• **negativa, esotermico**
(la soluzione si scalda).

$$\Delta H_{sol} = E_{ret} + E_{solv}$$



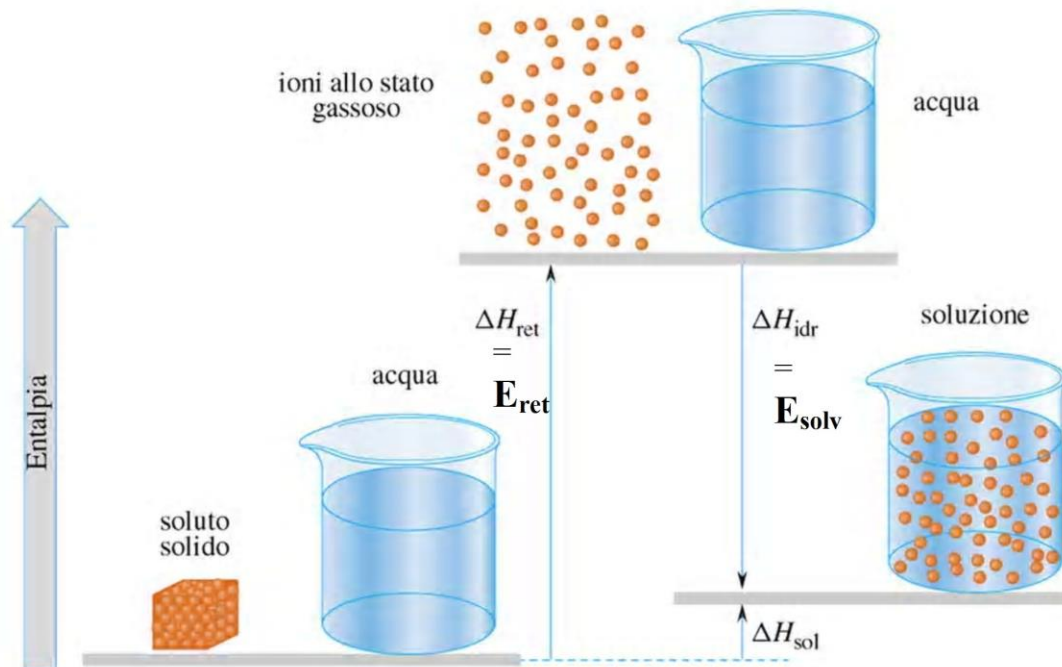
in genere E_{ret} (presa con segno +) è dello stesso ordine di grandezza di E_{solv} (con segno -), e dipendono dalla carica e dal raggio degli ioni.

Quindi se (in valore assoluto):

$E_{\text{ret}} \gg E_{\text{solv}}$ (insolubile es. PbS , CuS , CaCO_3 , ecc)

$E_{\text{ret}} > E_{\text{solv}}$ (endotermico, es. NH_4NO_3)

$E_{\text{ret}} < E_{\text{solv}}$ (esotermico, es. CaCl_2 o MgSO_4)



Concentrazione delle soluzioni

Percentuale in massa di un componente (%)

$$\text{Percentuale in massa (\%)} = \frac{w_i}{\sum w_i} \cdot 100$$

Es.

5 gr H₂SO₄ in 20 gr H₂O

$$\% \text{ in massa di H}_2\text{SO}_4 = [5 \text{ gr}/(5 \text{ gr} + 20 \text{ gr})] 100 = 20 \%$$

Massa in volume di soluzione

$$\text{Massa in volume di soluzione} = \frac{w_i}{V} \quad (\text{gr / litro})$$

Percentuale in volume di un componente (%)

$$\text{Percentuale in volume (\%)} = \frac{V_i}{\sum V_i} \cdot 100$$

In genere i volumi non sono additivi

Frazione molare di un componente (x_i)

$$\text{Frazione molare (x}_i\text{)} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \rightarrow \quad \sum x_i = 1$$

Molarità o concentrazione molare (M_i o c_i):

Numero di moli di soluto per litro di soluzione

$$\text{Molarità} \rightarrow M_i = \frac{n_i}{V} \quad (\text{moli / litro})$$

Molalità o concentrazione molale (m_i):

Numero di moli di soluto per Kg di solvente

$$\text{Molalità} \rightarrow m_i = \frac{n_i}{w_{sol}} \quad (\text{moli / Kg})$$

Normalità (N_i) o concentrazione equivalente (c_e):

Numero di equivalenti per litro di soluzione

$$\text{Normalità } (N_i) = \frac{(n_{eq})_i}{V} \quad (\text{equivalenti / litro})$$

Definizione di *equivalente*:

Per reazioni red-ox \rightarrow quantità di sostanza che può acquistare o perdere una (1) mole di elettroni.

Per un'acido \rightarrow quantità di sostanza che può liberare una mole di ioni H^+

Per una base \rightarrow quantità di sostanza che può liberare una mole di ioni OH^-

concentrazione Molare

Esempio: Preparare mezzo litro (0,5 l) di soluzione acquosa 0,1 M di cromato di potassio (K_2CrO_4)

$$\begin{aligned} \text{pf}(\text{K}_2\text{CrO}_4) &= 2 \cdot \text{pa}(\text{K}) + \text{pa}(\text{Cr}) + 4 \cdot \text{Pa}(\text{O}) = \\ &= 2 \cdot 39,1 + 52,0 + 4 \cdot 16,0 = 194,2 \end{aligned}$$

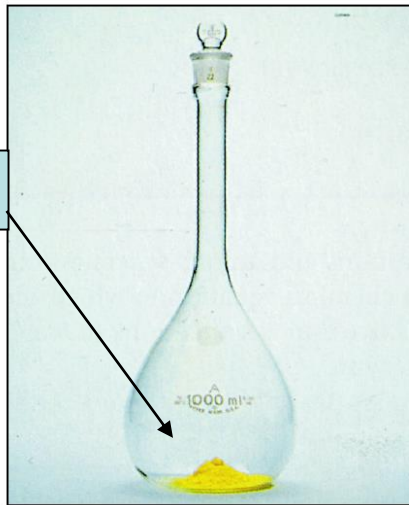
$$M = \frac{n}{V} \rightarrow n = M \cdot V \rightarrow$$

$$n = 0,1 \left[\frac{\text{mol}}{\text{litri}} \right] \cdot 0,5 [\text{litri}] = 0,05 \text{ mol}$$

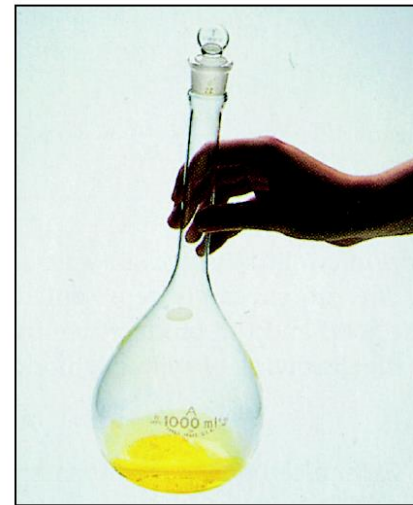
$$1,0 \text{ mol } \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 194,2 \text{ gr}$$

$$0,05 \text{ mol } \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow n \cdot \text{pf} = 0,05 \cdot 194,2 = 9,71 \text{ gr}$$

9,71 gr di K_2CrO_4



(a)



(b)



(c)

Si aggiunge acqua mescolando fino a raggiungere $\frac{1}{2}$ litro

I fattori che possono influenzare la *solubilità* di un soluto in un solvente sono 2:

- **PRESSIONE (solo per soluti gassosi)**
- **TEMPERATURA**

Solubilità dei gas

Energia di interazione tra le molecole del gas è più piccola che tra molecole gas-liquido → il processo è esotermico

La solubilità di un gas, a $P=\text{cost}$, diminuisce all'aumentare della temperatura.

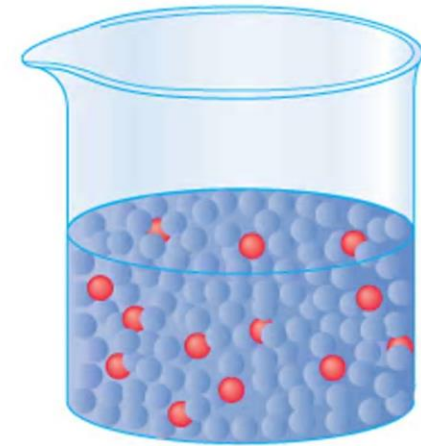
A $T=\text{cost}$, la solubilità è direttamente proporzionale a P (legge di W. Henry):

$$S = k \cdot P$$

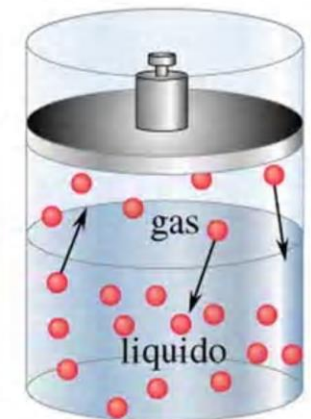
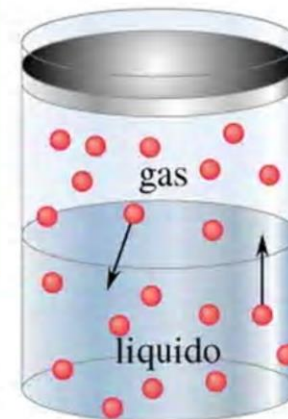
S = solubilità

P = pressione

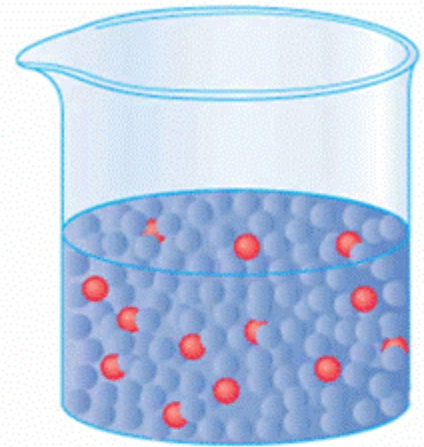
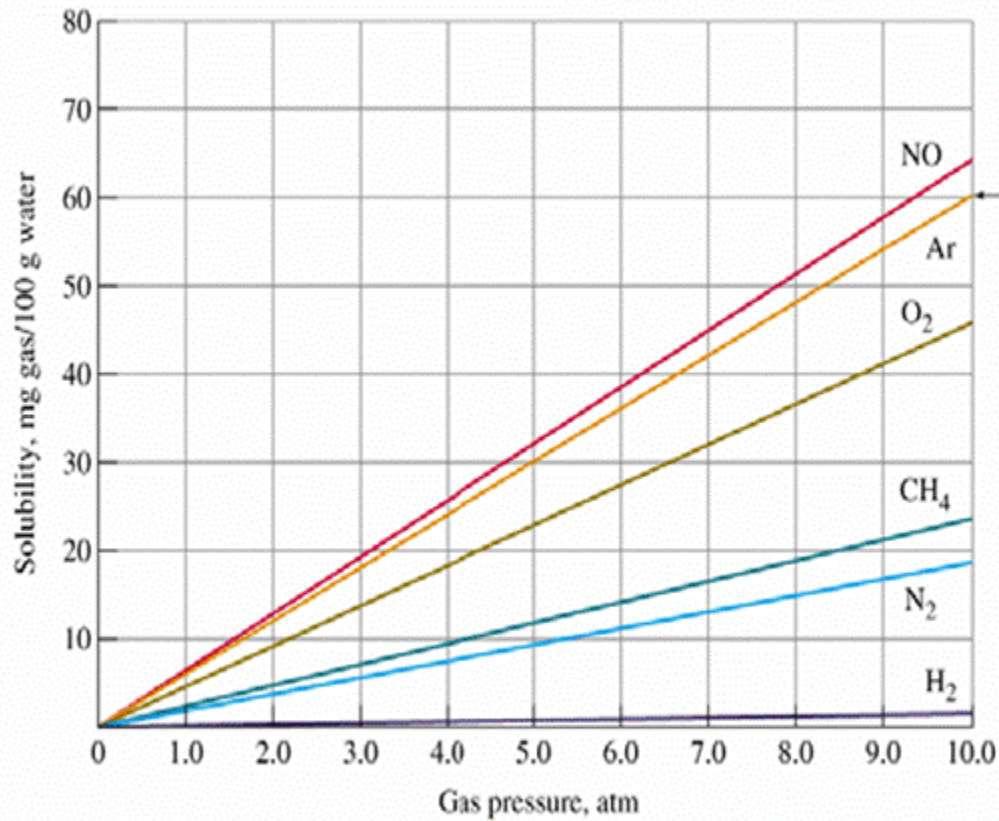
k = costante di Henry



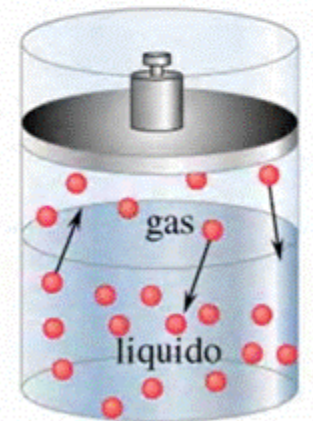
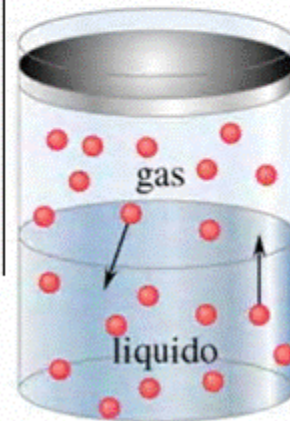
- molecole del gas disciolto
- molecole del liquido



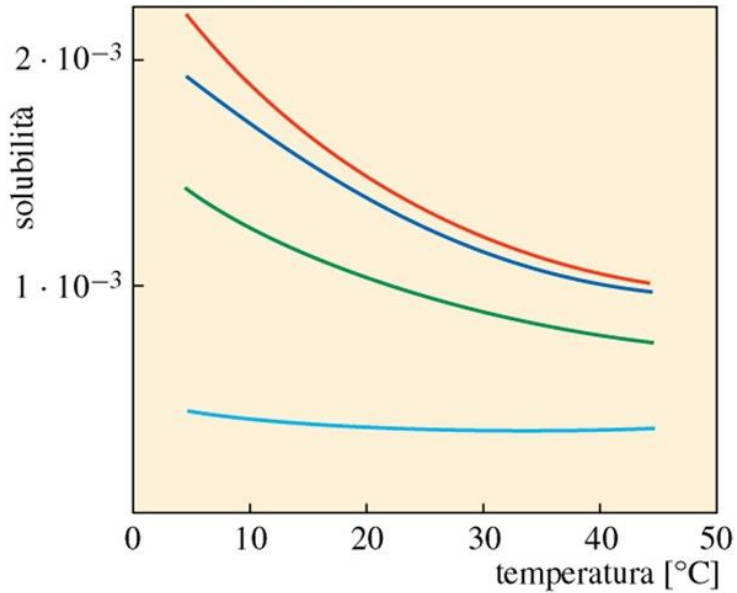
Solubilità dei gas



- molecole del gas disciolto
- molecole del liquido

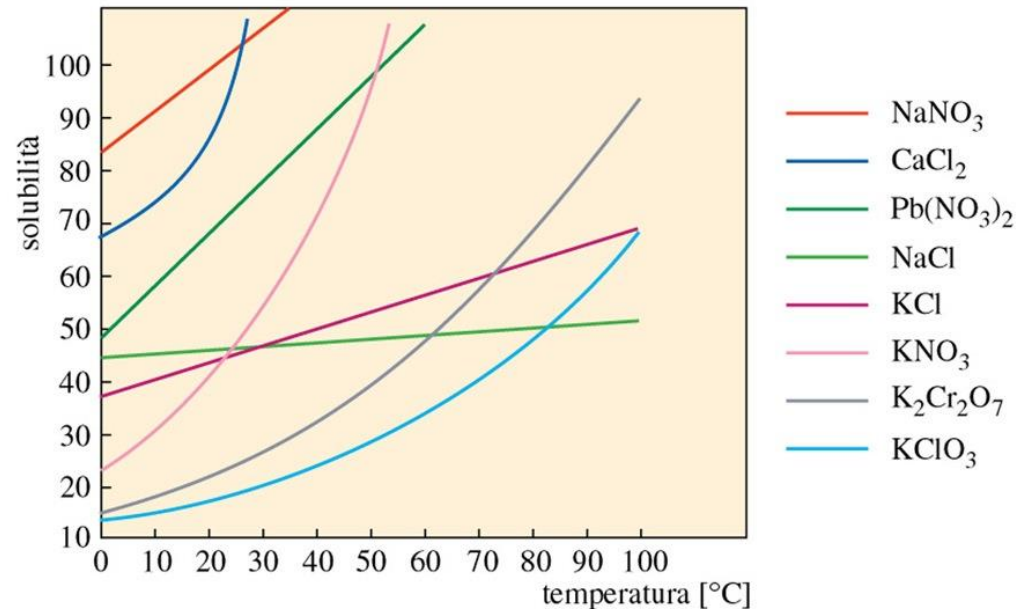


Temperatura e solubilità



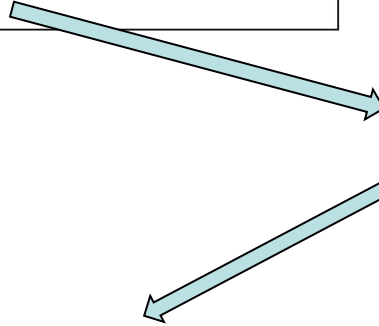
• Per la maggior parte dei liquidi e dei gas la solubilità diminuisce con la temperatura
(*solvatazione esotermica*)

• Per la maggior parte dei solidi la solubilità aumenta con la temperatura della soluzione
(*solvatazione endotermica*)



Tensione di vapore delle soluzioni (liquide)

Una soluzione è *ideale* quando le pressioni parziali dei costituenti volatili della soluzione sono proporzionali alla loro frazione molare (x_i) nella miscela liquida:



Legge di Raoult:

$$P_i = x_i \cdot P_i^\circ$$

P_i = pressione parziale nella miscela gassosa

P_i° = tensione di vapore del componente puro

$x_i = (n_i/n_{\text{tot}})$ frazione molare del componente nella soluzione

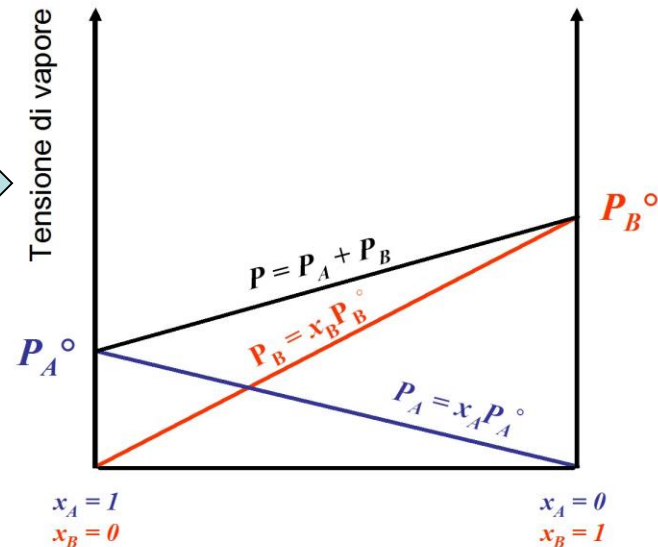
In una soluzione ideale (A, B) la tensione di vapore (in equilibrio) sarà data dalle pressioni parziali di ogni componente (legge di Dalton)

$$P = P_A + P_B$$

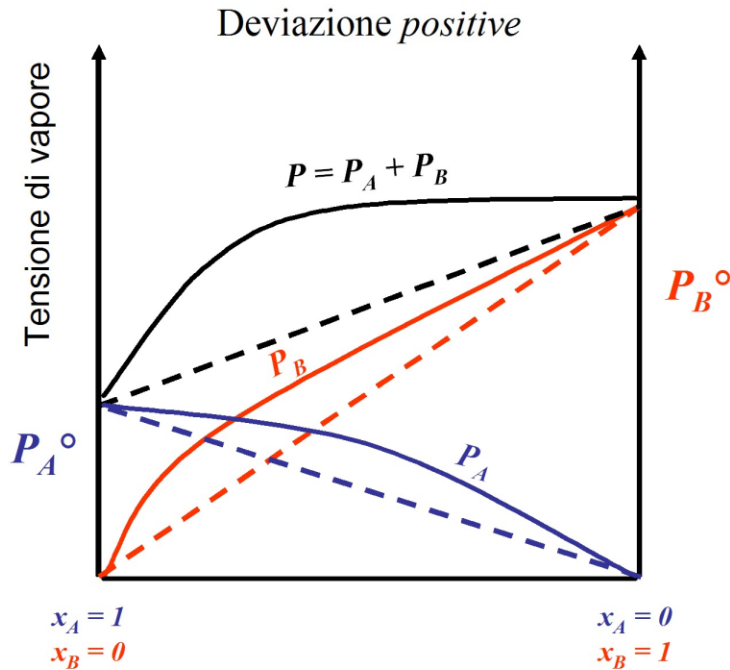


Che per la legge di Raoult diventa

$$P = x_A P_A^\circ + x_B P_B^\circ$$



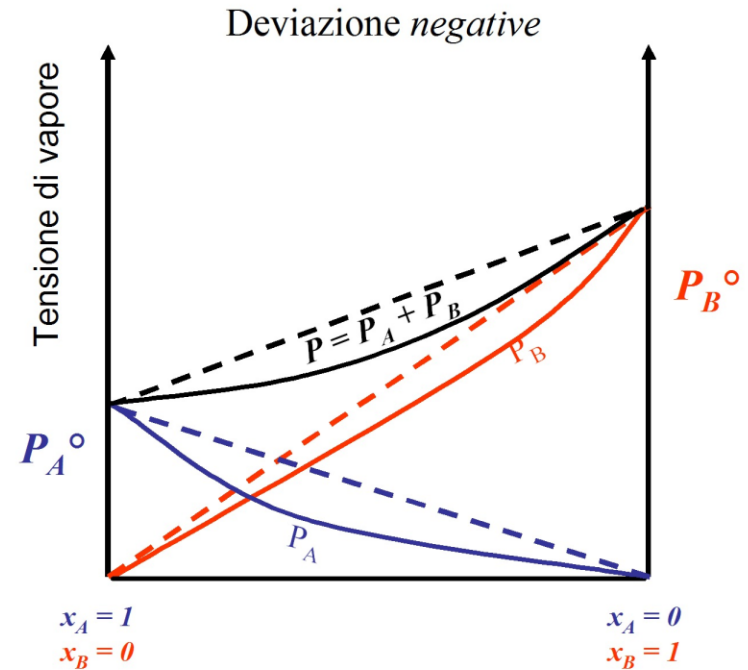
Soluzioni liquide reali



Interazione attrattive tra **A — B**
minore delle interazioni attrattive
tra **A — A** e tra **B — B**

$$E(A-B) \ll [E(A-A); E(B-B)]$$

eptano - *etere etilico* ; *acqua* - *alcol etilico*
acetone - *etere etilico*



Interazione attrattive tra **A — B**
maggiori delle interazioni attrattive
tra **A — A** e tra **B — B**

$$E(A-B) \gg [E(A-A); E(B-B)]$$

Quasi tutte le soluzioni *acqua* - *acido*
(*acido cloridrico, solfidrico, nitrico, etc.*)

Proprietà colligative

le soluzioni liquide presentano variazioni di alcune proprietà rispetto al *solvente puro* che non dipendono dalla natura (chimica) del *soluto*, ma soltanto dalla quantità (concentrazione).

- **Abbassamento della *tensione di vapore***
- **Innalzamento della *temperatura di ebollizione***
- **Abbassamento della *temperatura di fusione* (solidificazione)**
- ***Pressione osmotica***

Tensione di vapore

Soluzione costituita da una miscela di **A** (solvente) e **B** (soluto).

Se **B** non è volatile ed $x_B \ll x_A$

$$P = P_A + P_B = x_A P_A^\bullet + x_B P_B^\bullet \quad (\text{legge di DALTON})$$

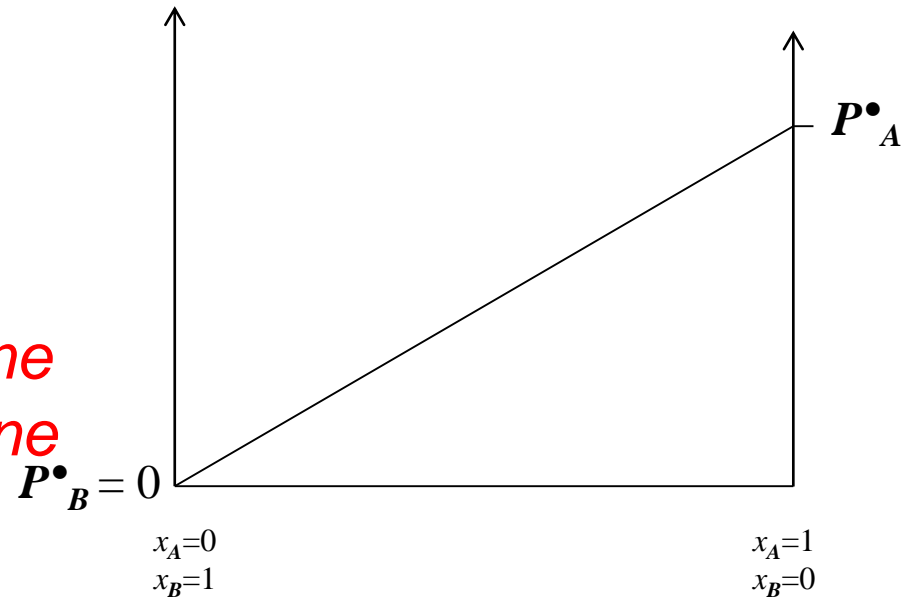
Essendo B non volatile $\rightarrow P_B^\bullet = 0$

$$P = x_A P_A^\bullet \quad \rightarrow \quad P < P_A^\bullet$$

Vediamo come si può mettere in relazione
alla concentrazione

$$x_A + x_B = 1$$

$$P = x_A P_A^\bullet = (1 - x_B) P_A^\bullet = P_A^\bullet - x_B P_A^\bullet$$



La Variazione della tensione di vapore sarà:

$$\Delta P = P^{\bullet}_A - P = x_B P^{\circ}_A = [n_B / (n_A + n_B)] P^{\circ}_A$$

soluzione diluita $n_B \ll n_A \rightarrow (n_A + n_B) \approx n_A$

e quindi:

$$\Delta P = (n_B / n_A) P^{\bullet}_A = \frac{n_B}{(w_A / M_A) \cdot 10^{-3}} P^{\bullet}_A$$

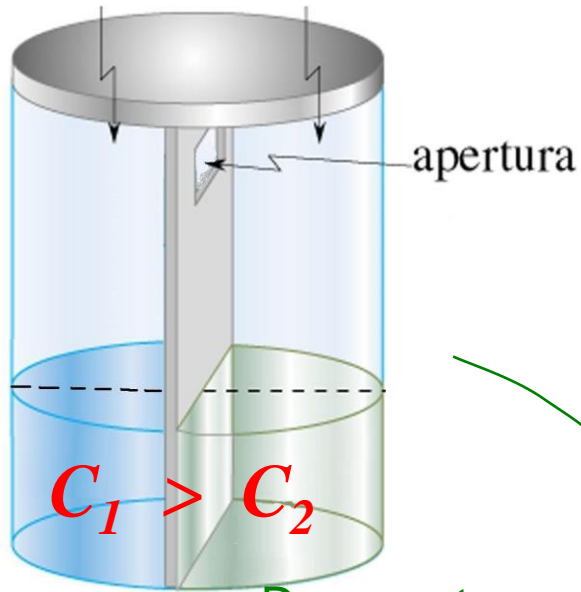
$$n_A = w_A / M_A \text{ [in gr]} \rightarrow \text{per } w_A \text{ in Kg} \rightarrow n_A = (w_A / M_A) \cdot 10^{-3}$$

$$n_B / w_A \text{ [in kg]} = \mathbf{m} \quad (\text{concentrazione molale di B in A})$$

$$\Delta P = \mathbf{m} P^{\bullet}_A \cdot M_A \cdot 10^3 \rightarrow \Delta P = \mathbf{k} \cdot \mathbf{m}$$

$\mathbf{k} = P^{\bullet}_A \cdot M_A \cdot 10^3 \rightarrow$ è una costante che dipende solo dal solvente.

$$P(C_1) < P(C_2)$$



Dopo un tempo t

$$P(C_1) = P(C_2)$$

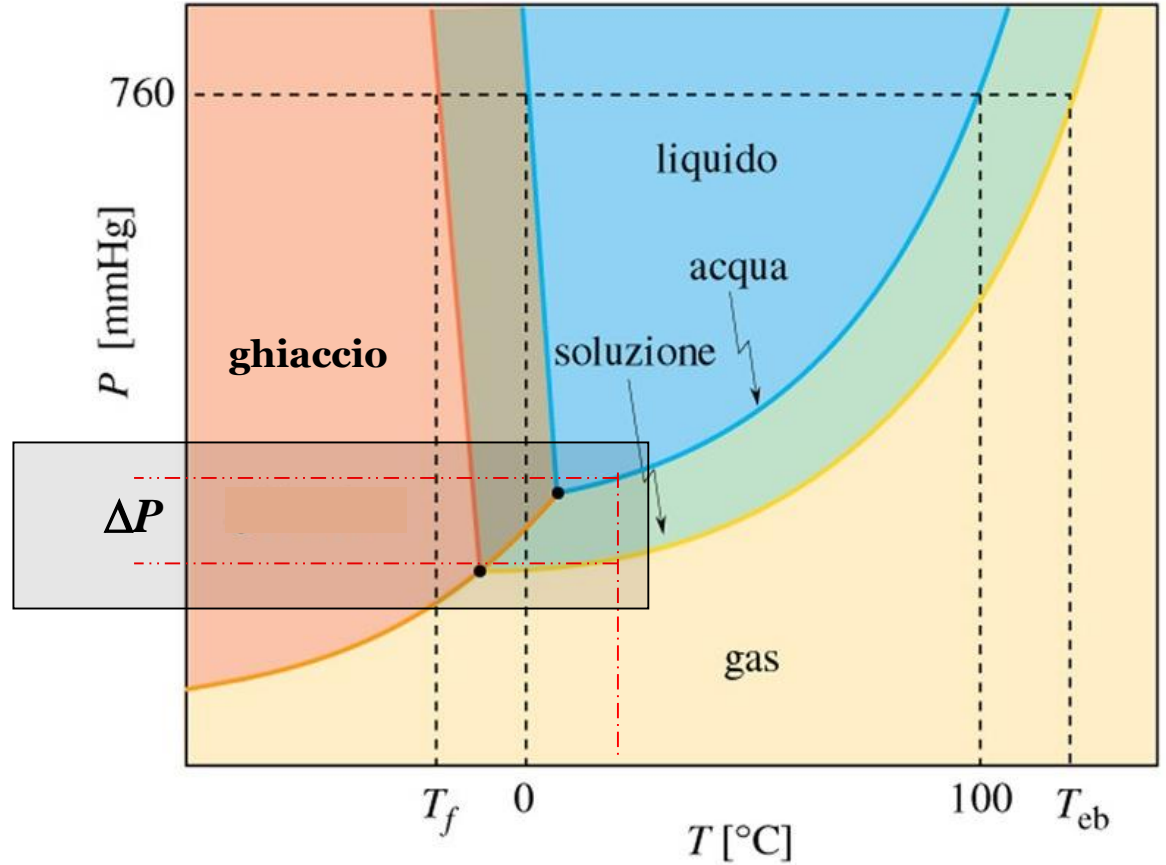
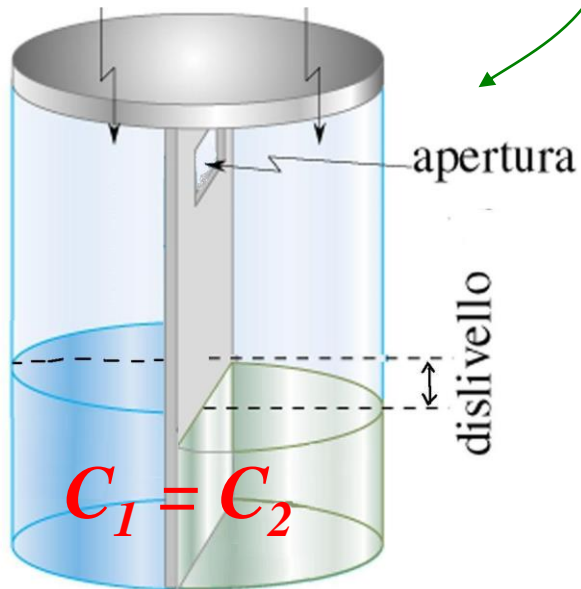


Diagramma di stato dell'acqua in presenza di un soluto

La variazione della tensione di vapore comporta una variazione nella temperatura di ebollizione

ΔP non dipende da T , quindi la tensione di vapore sarà uguale 760 mmHg a temperature maggiori di 100 °C.

la variazione della temperatura di ebollizione della soluzione rispetto a quella del solvente puro è detta:

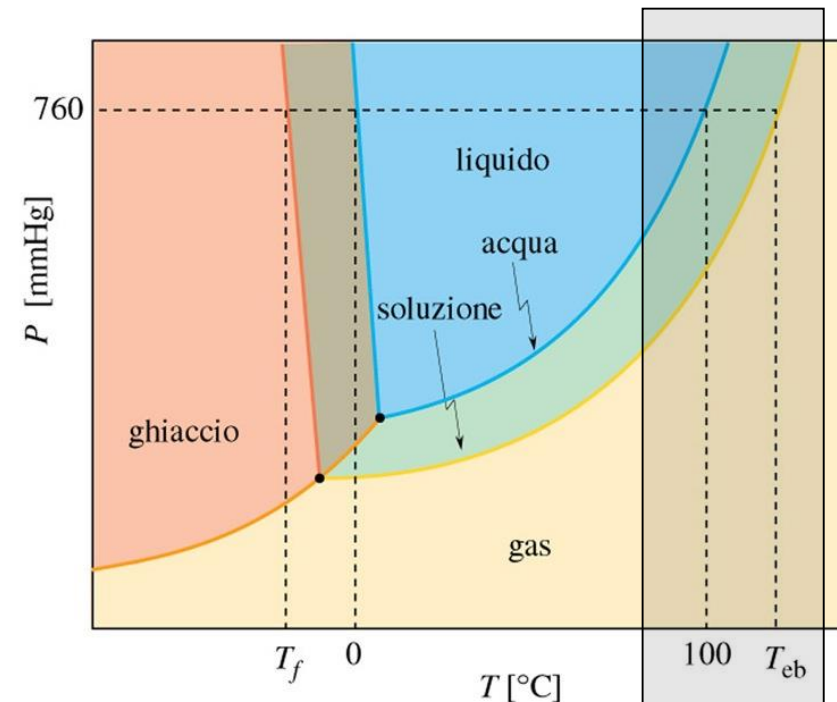
innalzamento ebulloscopico.

$$\Delta T_e = T_e(\text{soluzione}) - T_e(\text{solvente puro})$$

$$\Delta T_e = K_e m$$

m = concentrazione molale del soluto

K_e = costante ebulloscopica molale



Anche la temperatura di fusione T_f (o congelamento) subisce una variazione, che diventa minore di quella del solvente puro.

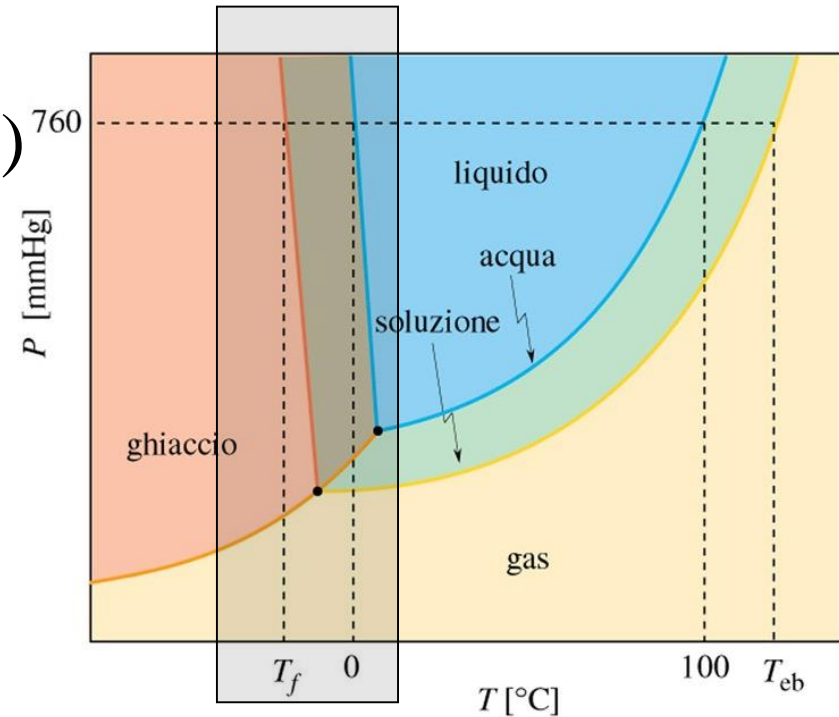
In questo caso si parla di

abbassamento crioscopico.

$$\Delta T_f = T_f(\text{solvente puro}) - T_f(\text{soluzione})$$

$$\Delta T_f = K_f m$$

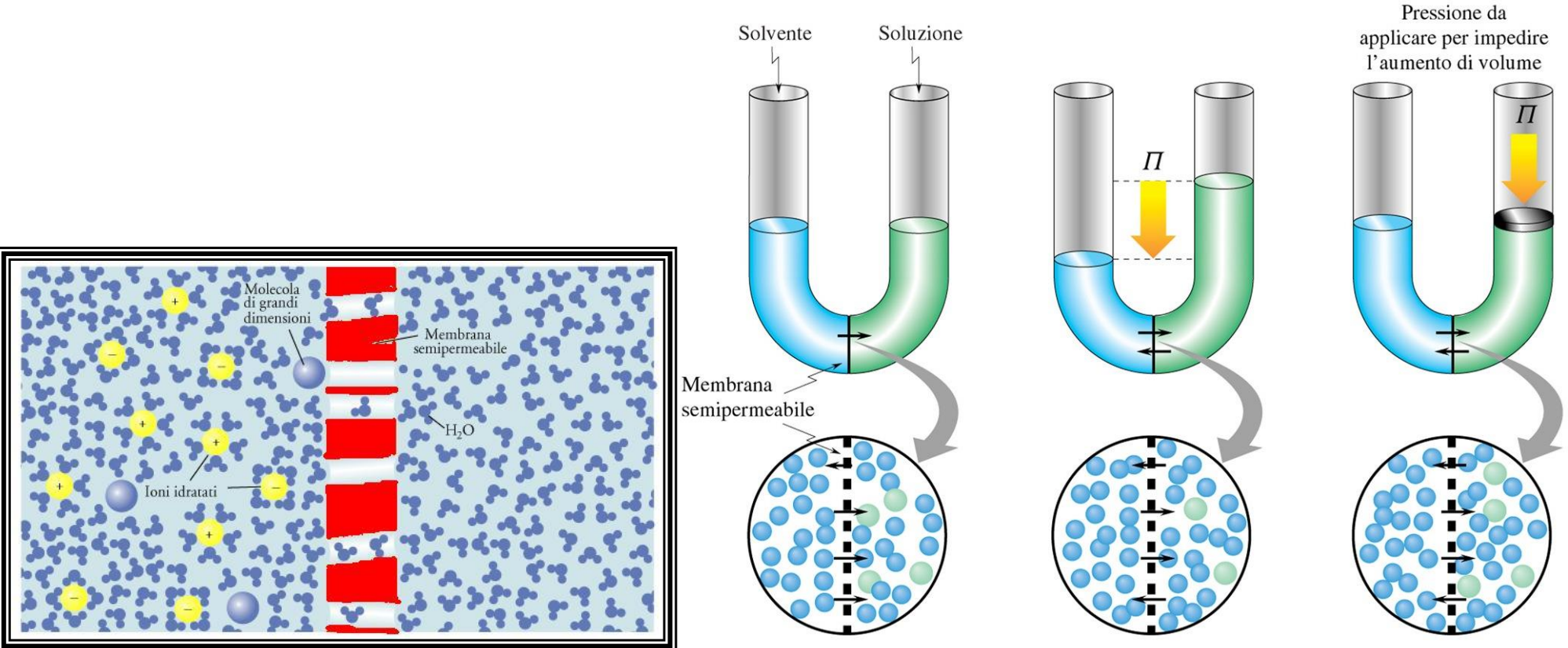
K_f = costante crioscopia molale



Solvente	T_e (°C)	T_f (°C)	K_e (K mol⁻¹ kg)	K_f (K mol⁻¹ kg)
H₂O	100.0	0.0	0.512	1.858
C₆H₆	80.2	5.46	2.61	5.10
CH₃COOH	118.5	16.60	3.08	3.59
C₆H₁₂ cicloesano	80.74	6.55	2.79	20.0

Pressione osmotica (π)

Definizione: *pressione che occorre applicare a una soluzione per impedire il passaggio in essa del solvente, quando solvente e soluzione sono separati da una membrana semipermeabile.*



Vant't Hoff ha determinato sperimentalmente che:

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

c = concentrazione molare

ed essendo $c = (n/V)$ l'equazione può essere riscritta come
l'equazione dei gas ideali

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

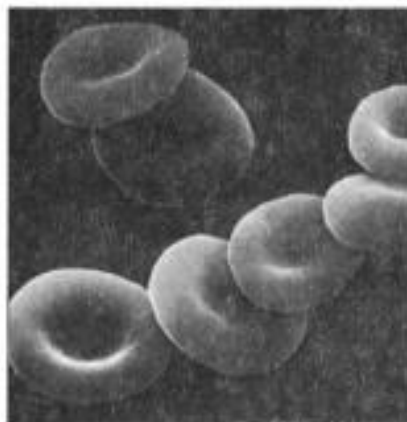
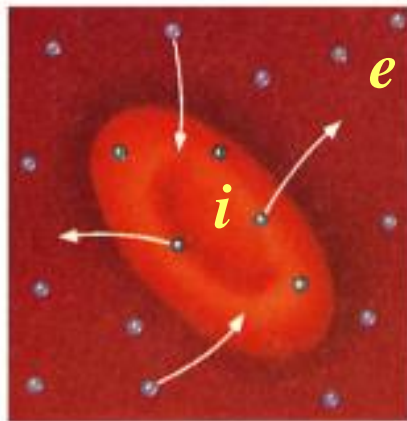
(quindi un soluto contenuto in una
soluzione “agisce” come un gas ideale)

Il fenomeno dell'osmosi può essere visto come una conseguenza dell'abbassamento della *tensione di vapore in una soluzione assumendo il solvente sia allo stato di vapore quando passa attraverso la membrana semipermeabile.*

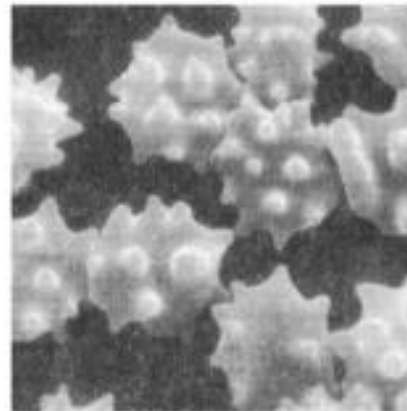
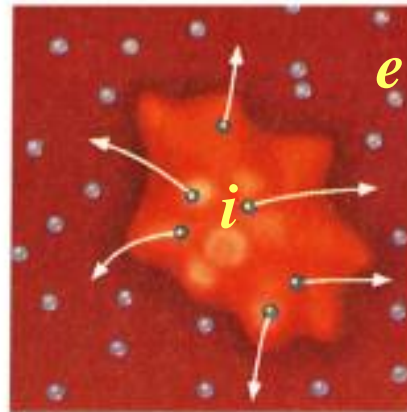
due soluzioni sono *isotoniche* se hanno la stessa pressione osmotica (quindi la stessa concentrazione)

Isotoniche

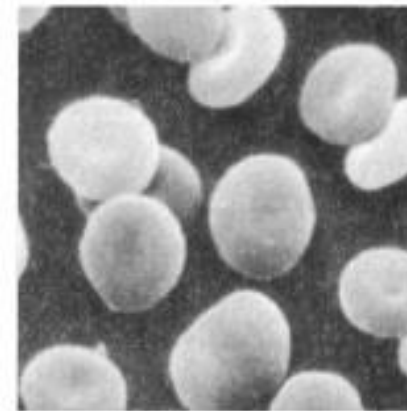
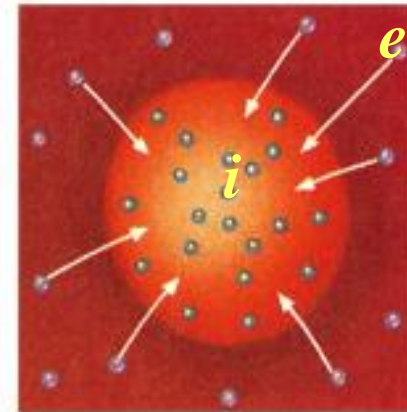
$$\pi(i) = \pi(e)$$



$$\pi(i) < \pi(e)$$



$$\pi(i) > \pi(e)$$



Anomalie delle proprietà colligative

Le proprietà colligative non dipendono dalla natura delle particelle del soluto ma soltanto dal numero di particelle presenti in soluzione.

$$\Delta P = i k m$$

$$\Delta T_e = i K_e m$$

$$\Delta T_f = i K_f m$$

$$\pi = i cRT$$

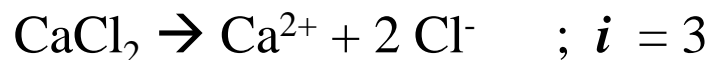
“ i ” viene detto *coefficiente di van't Hoff*, e dipende dal numero effettivo di particelle presenti di soluzione.

$i > 1$ (soluti che si dissociano)

$i < 1$ (soluti che si associano)

elettroliti forti

i = numero di particelle (+ e -) in cui l'elettrolita si dissocia



Elettroliti deboli

se α è il grado di *dissociazione* (frazione di mole di soluto che si dissocia in ν particelle)

$$\alpha = n_d/n_t$$

n_d = numero di molecole *dissociate* ; n_t = numero totale di molecole

$$N_T = n_{(\text{indissociate})} + \nu n_{(\text{dissociate})} = [(1-\alpha) + \alpha \nu] n_t = [1 + \alpha (\nu - 1)] n_t$$

$$i = 1 + \alpha (\nu - 1)$$

Quando una sostanza si *associa*, (ad es. ν molecole si raggruppano in un'unica entità)

$$\alpha = n_a/n_t$$

grado di *associazione*

n_a = numero di molecole che si *associano* ; n_t = numero totale di molecole

$$N_T = n_{(\text{non associate})} + n_{(\text{associate})}/\nu = [(1-\alpha) + \alpha/\nu] n_t = [1 + (1 - \nu) \alpha/\nu] n_t$$

$$i = 1 + (1 - \nu) \alpha/\nu$$